



TITLE:

Studies on Polymerization and Copolymerization of Heterocyclic Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tada, Koichi

CITATION:

Tada, Koichi. Studies on Polymerization and Copolymerization of Heterocyclic Compounds. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-09-27

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211967>

RIGHT:

【 237 】

氏 名	多 田 紘 一 た だ こう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 111 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Polymerization and Copolymerization of Heterocyclic Compounds

(ヘテロ環状化合物の重合及び共重合に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は7章よりなっている。第1章は環状エーテルとラクトンとの共重合を取り扱ったもので、3,3-ビス(クロロメチル)オキサシクロブタン(単にオキセタンとする)と β -プロピオラクトン(単にラクトンとする)との共重合、テトラヒドロフランとラクトンとの共重合および種々のエポキシドとラクトンとの共重合についての研究を述べている。すなわち、触媒としてフッ化ホウ素-水系、トリエチルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウム-水系を用いて容易に共重合する。共重合物はいずれもポリエーテルエステルに相当するが、この場合ポリエーテルとポリエステルとがブロックポリマーとなることを見出された。すなわち元素分析、赤外分析による研究の結果、ポリマーが種々の異なる組成の部分に分別できることがわかり、触媒の多様性を提案した。総括的には環状エーテルの方がラクトンより重合性が大きく、この重合がカチオン機構で進むことを推論している。

第2章ではテトラヒドロフランとジケテンとの共重合を取り扱っているが、この場合にはポリ-(エーテル-エステル-ケトン)となるが、かなりの量のポリテトラヒドロフランが含まれることをポリマーの加水分解物より見出した。

第3章ではこのようなブロックポリマーの生成の原因についての研究を述べている。すなわち、オキセタンとラクトンとの共重合物を加水分解するとき多量の β -ヒドロキシプロピオン酸が得られることより、ラクトンユニットが連続して結合したエステルブロックが存在することを定量的に明らかにした。一方、ランダム共重合の理論よりこれらのエステルブロックの平均の長さが計算できるが、実験結果は計算値よりもかなり大きいことを見出した。すなわち、この重合は単なるランダム共重合ではないことを物語っている。このような現象についてはいわゆるポリマーの末端効果のほか前末端効果や高次のマルコフ鎖の効果を考える理論もあるが、著者はむしろ触媒の多様性に原因があることを提案した。すなわち、フッ化ホウ素は一般に安定な触媒と考えられているが、オキセタンやラクトンに対しては重合条件でかなり反応してゆき重合中に触媒が変質してゆくため、初期の触媒ではオキセタンが多く重合し反応の後期の触

媒では、ラクトンが多く重合してくる結果となる。このことをポリマーを分別して調べている。また実際、フッ化ホウ素とオキセタンやラクトンとを重合条件と同一条件で反応させると、フッ素の一部がアルコキシル基やアシロキシル基で置換されること、およびこれら変質した触媒が異ったモノマー選択性をもつ触媒となることを確認している。最後にこれら変質した触媒種が2種以上あるときは、1種の触媒種から生ずるポリマーよりもブロックポリマーになりやすいことを理論的に誘導している。

第4章は共重合における結合の交互性についての理論を述べている。従来、交互性についてはモノマー反応性比 r_1 と r_2 との積が指標として用いられるのが一般的傾向であるが、その意味の検討が必要であることを指摘している。すなわち統計論より交互ダイアドの割合、交互トリアドの割合および交互部分の長さを理論的に計算したところ、これらは r_1, r_2 のほかにモノマーの仕込み比の関数となり、仕込み比1のところの比較では $(r_1 \times r_2)$ よりも $(r_1 + r_2)$ の方が指標としてすぐれていることを明らかにした。ただ交互性が最大になる仕込み比の場合だけ $(r_1 \times r_2)$ が指標となることも明らかとなった。ラジカル重合では $(r_1 \times r_2)$ が小さいときは $(r_1 + r_2)$ も小さい場合が普通であるが、イオン重合では必ずしもこの関係にはなく $(r_1 + r_2)$ がかなり大きいときがあり、このときはブロックポリマーを生ずることを明らかにした。

第5章は2官能性の酸無水物であるピロメリット酸無水物と環状エーテルとから、はしご型ポリマーをつくる一つの方法を研究したものである。得られたポリマーは重合度は低い、ほぼはしご型であり耐熱性はかなり高い。

第6章は5員環ラクトンと4員環ラクトンとの共重合に関するものである。5員環ラクトンは重合性きわめて小さく、2—3量体しか得られていなかったが4員環ラクトンと共重合することにより、いずれのホモポリマーよりも高重合度のコポリマーを得ることに成功した。このコポリマーは紡糸性があり、その組成、構造が明らかにされた。

第7章は水素転移を伴う開環重合として、2-ビニル 1,3-ジオキサランの重合を研究したものである。従来、ジオキサランは開環重合し、また2-メチレンオキサランも開環重合することが知られているが、2-ビニルオキサランの開環重合は知られていなかった。著者はこの場合いわゆる水素転位と開環重合とが交互におこる重合が起ることを見出し、オレフィンの水素転位重合が開環重合まで拡張されることを見出した。

論文審査の結果の要旨

環状エーテルやラクトンの重合については一般のビニル重合と同様に共重合も可能であることが知られているが、重合物の構造については必ずしも明らかになっていないし、また交互重合性も簡単なランダム共重合の理論が当てはまるかどうかは明らかにされていなかった。

著者は代表的な多くの共重合物を種々の触媒を用いてつくり、これらのポリマーの構造を元素分析、赤外分析で定め、さらにこれを分別して組成を詳細に調べ、またポリマーを加水分解してポリマー中のユニットの分布状態を詳細に研究した。その結果、この種の重合ではブロックポリマーを生じやすいことを見出し、その機構を詳細に研究した。

著者はまず種々の4員環、5員環の環状エーテルとラクトンとの共重合を均一系のフッ化ホウ素触媒や

不均一系のトリエチルアミニウム-水系触媒を用いて共重合を試み、種々の組成のポリ-(エーテル-エステル)をつくった。元素分析、赤外分析よりこれらが共重合体であることがわかったが、ポリマーを分別してゆくと種々の組成のポリマーに分別されてゆくことにより組成的に単一なポリマーでないことを明らかにした。

さらに、これらのポリマーを加水分解するとポリエステルブロックから得られる β -オキシプロピオン酸が多量に得られ、それがランダム共重合のモノマー反応性比より算出されるブロックの大きさよりさらに大きいブロックを形成していることを定量的に明らかにした。従来、このような場合、共重合の理論ではポリマー末端の効果を考えた高次のマルコフ鎖のモデルを取り上げる風習があるが、著者の場合ポリマーが組成的に均一でない部分に分別されるという事実から考えると、高次マルコフ鎖の考えは適当でないことがわかる。そこで著者はむしろこの原因を触媒の多種性にあると考えて研究を進めた。事実、フッ化ホウ素は安定な触媒系と考えられていたが、ラクトンや環状エーテルと容易に反応し、フッ素とアルコキシルやアシロキシル基とが交換し触媒が重合中に変質してゆく事実を認めた。これら変質した触媒をあらかじめつづけておくと、モノマー選択性の異った触媒種になることを明らかにした。最後にこれらの異なる触媒種が混在してくるとブロックポリマーになりやすいことを理論的に明らかにした。この著者の研究はカチオン重合における触媒の変質という従来見落されている現象について一般に注意を喚起した点で重要である。

また、モノマー反応性比 r_1 および r_2 より従来はその積 ($r_1 \times r_2$) でモノマーの交互反応性の尺度として用いられているのに対し、交互性を統計論より交互ダイアド、交互トリアドの割合または交互ブロックの長さであらわすことを提案した。その結果これらはモノマーの反応性比だけでなく仕込みモノマーの組成とも関係し、仕込み比1では ($r_1 \times r_2$) よりも ($r_1 + r_2$) の小さいほど交互性がよいこと、最適モル比では ($r_1 \times r_2$) が尺度となり得ることを明らかにした。ラジカル重合では ($r_1 + r_2$) と ($r_1 \times r_2$) との間に平行性が見られるが、イオン重合では ($r_1 \times r_2$) が小さくても ($r_1 + r_2$) がかなり大きいときがあり、このときはブロックポリマーを与える場合が多いことも明らかにした。

最後に特殊な開環共重合として、2官能性のピロメリット酸無水物と環状エーテルよりはしご型ポリマーを合成し、はしご型ポリマーの新しい合成法を提案した。また、5員環ラクトンと4員環ラクトンとを共重合し、単独ポリマーより著しく重合度の高い共重合体を得た。また、2-ビニル-1,3-ジオキサランの開環重合では、オレフィンの重合で知られている水素転位重合が開環重合でも起こることを明らかにした。

以上、この研究は環状エーテルやラクトンの重合、共重合において従来知られていなかった幾多の事実を見出し、その機構を実験的、理論的に確立したもので、学術的、工業的に寄与するところが少なくないと思われる。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと判断される。